

1AP20 Rec'd PCT/FR 28 MAR 2006

Emulsions comprenant un polymère dendritique et utilisation d'un polymère dendritique
comme agent d'émulsification

La présente invention a pour objet de nouvelles émulsions, comprenant un
5 polymère dendritique. Elle a également pour objet l'utilisation d'un polymère dendritique
comme agent d'émulsification.

Les émulsions sont des structures, ou systèmes, physico-chimiques trouvant des
applications dans de nombreux domaines. On parle également de formulations sous
forme d'émulsions. Les domaines d'applications incluent notamment les formulations
10 cosmétiques, les formulations de détergence, les formulations pour revêtements
(peinture...), certains procédés de polymérisation (préparation de latex, préparation de
polymères ou copolymères à base de polyacrylamide), les formulations phytosanitaires.
Les émulsions sont également un moyen de vectorisation ou de protection d'un
composé (phase interne ou composé compris dans la phase interne).

15 Une émulsion comprend au moins deux phases liquides non miscibles, une phase
externe et une phase interne dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase
externe. Souvent une des deux phases est une phase aqueuse. Si la phase externe est
aqueuse, on parle souvent d'émulsion directe, ou d'émulsion «huile dans eau». Si la
phase interne est aqueuse, on parle souvent d'émulsion inverse, ou d'émulsion «eau
20 dans huile». Une émulsion comprend également généralement un agent
d'émulsification, jouant un rôle aux interfaces des gouttelettes. Une émulsion est
généralement préparée par mélange plus ou moins vigoureux des deux phases et le cas
échéant de l'agent d'émulsification. Si le mélange obtenu est à l'équilibre
thermodynamique, on parle généralement de microémulsion. Si le mélange obtenu est
25 hors d'équilibre thermodynamique, de l'énergie ayant été conférée au système par le
mélange, on parle généralement simplement d'émulsion. Dans la présente demande, le
terme «émulsion» couvre bien entendu les émulsions, et aussi les microémulsions.

La taille des gouttelettes, et leur stabilité dans le temps, dépendent notamment de
la nature et de la quantité des différentes phases et de l'agent d'émulsification. Elles
30 dépendent également généralement de la vigueur du mélange mis en œuvre pour leur
obtention (quantité d'énergie conférée au système). Ainsi, un agent émulsification, et sa
quantité, peut être choisi en fonction des phases à émulsifier.

De nombreux agents d'émulsification sont connus. Parmi les plus utilisés, on peut
citer les agents tensioactifs. Il s'agit souvent de molécules de relativement faible poids
35 moléculaire comprenant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ces agents
peuvent présenter des inconvénients dans certaines applications. Ils sont souvent
irritants, ce qui présente un inconvénient majeur par exemple dans les domaines de la

cosmétique et de la pharmacie. Ils peuvent de plus avoir un impact négatif sur l'environnement. Leur présence dans certaines formulations, notamment dans des formulations de revêtements comme des peintures, peut induire des phénomènes de migration aux interfaces, et ainsi induire des problèmes d'aspect ou de cohésion avec l'objet revêtu. Enfin, ils sont souvent fortement moussants, ce qui n'est pas toujours désiré pour la formulation et peut induire des difficultés lors de la préparation d'une formulation.

Des agents d'émulsification polymériques sont également connus. On peut citer par exemple les copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) utilisés pour la réalisation d'émulsions directes. On peut citer également les copolymères de type polyhydroxystéarate-PEG-polyhydroxystéarate, par exemple commercialisés sous le nom Arlacel ou Superonic, par Uniquema, utilisés pour la réalisation d'émulsions inverses. On connaît aussi l'utilisation de polysaccharides et de dérivés de polysaccharides. Ces agents polymériques apportent des solutions pour l'émulsification de systèmes particuliers pour lesquels on ne connaît pas d'agent tensioactif suffisamment efficace (quantité introduite, stabilité dans le temps...), où pour lesquels un agent tensioactif présenterait des inconvénients, comme ceux qui ont été mentionnés ci-dessus. Toutefois, les possibilités d'utilisation de ces composés polymériques sont limitées. Par exemple, ils peuvent présenter une faible résistance à température élevée, ou une dégradabilité importante dans des formulations comprenant des enzymes.

La présente invention a pour objet de nouvelles émulsions, nouvelles notamment par l'agent d'émulsification, constituant une alternative aux émulsions connues. Elle a ainsi pour objet l'utilisation nouvelle d'un composé polymérique comme agent émulsifiant. Les émulsions selon l'invention, et l'utilisation selon l'invention, présentent notamment l'avantage d'un faible moussage, et/ou d'une résistance en à température élevée, et/ou d'une faible dégradabilité dans des formulations comprenant des enzymes et/ou d'une versatilité d'utilisation importante. Les émulsions selon l'invention, et l'utilisation selon l'invention, présentent l'avantage, pour les émulsions inverses, de permettre l'obtention de dispersions de petite taille, stables. De plus les émulsions selon l'invention présentent l'avantage d'être stables dans une grande variété de milieux. Elles sont en outre stables lorsque la phase externe est une phase aqueuse, qui peut contenir une grande variété de produits. Elles peuvent être mises en œuvre en présence d'une quantité significative d'un détergent tel qu'un tensioactif, par exemple un tensioactif anionique. Dans certaines conditions et formulations, l'agent d'émulsification peut être adsorbé sur des surfaces, et servir ainsi de vecteur de dépôt de la phase interne sur une surface. En particulier une telle vectorisation par l'agent d'émulsification n'est pas

écrantée par la présence tensioactifs anioniques. Ceci est particulièrement utile pour des lessives ou shampoings.

Ainsi, l'invention propose une émulsion comprenant une phase interne, une phase
5 externe, et un polymère émulsifiant, une des phases étant une phase aqueuse, caractérisée en ce que le polymère émulsifiant est un polymère dendritique.

De même, l'invention propose l'utilisation d'un polymère dendritique comme agent d'émulsification.

On précise que les émulsions selon l'invention comprennent le polymère
10 dendritique à titre d'agent d'émulsification, mais qu'il n'est pas exclu qu'elles comprennent en plus un ou plusieurs autres agents d'émulsification. On parle parfois de co-émulsifiants ou de tonifiant d'émulsifiant, par exemple de tonifiant de tensioactif («surfactant booster»). Dans le cadre d'émulsions inverses, le polymère dendritique est
avantagusement utilisé à titre de seul agent d'émulsification.

15

Phases de l'émulsion

L'émulsion comprend au moins deux phases liquides non miscibles, une phase interne et une phase externe, dont l'une est aqueuse. Il n'est pas exclu que l'émulsion comprenne trois phases non miscibles, l'émulsions présentant alors une phase
20 aqueuse, un premier groupe de gouttelettes (première phase interne) dispersées dans la phase externe, et un deuxième groupe de gouttelettes (deuxième phase interne) dispersées dans la phase externe. Il n'est pas non plus exclu qu'une phase (phase aqueuse ou non) non miscible à la phase interne sont dispersée sous forme de gouttelettes à l'intérieur des gouttelettes de la phase interne. Dans ce cas on parle
25 souvent d'émulsions multiples, comprenant une émulsion interne et une émulsion externe. Par exemple, il peut s'agir d'émulsions eau dans huile dans eau, comprenant une phase interne (eau), une phase intermédiaire (huile) et une phase externe. La dispersion de la phase interne dans la phase intermédiaire constitue une émulsion inverse interne, la dispersion de la phase intermédiaire dans la phase externe constitue
30 une émulsion directe externe. De même, dans la présente demande, on pourra parler d'agent d'émulsification interne ou externe. Dans la présente demande la notion d'émulsion inverse couvre aussi bien une émulsion inverse simple qu'une émulsion inverse interne d'une émulsion multiple. La notion d'émulsion directe couvre aussi bien une émulsion directe simple qu'une émulsion directe externe d'une émulsion multiple.

35

Phase aqueuse

La phase aqueuse peut être une phase externe, le cas échéant une phase externe d'une émulsion multiple. On parle d'émulsions directes. La phase aqueuse être une phase interne, le cas échéant la phase externe d'une émulsion multiple. On parle d'émulsions inverses. La phase aqueuse comprend bien entendu de l'eau, et le cas échéant d'autres composés. Les autres composés peuvent être des solvants ou co-solvants, des composés dissous ou solides dispersés dans de l'eau, par exemple des matières actives. Par «autres composés» de la phase aqueuse, on ne se réfère pas à la phase interne liquide ou à la phase intermédiaire d'une émulsion multiple.

10 Le polymère dendritique est de préférence dispersable ou soluble dans l'eau.

La phase aqueuse peut en outre comporter des composés destinés à conférer à la solution un certain pH, et/ou des sels n'ayant sensiblement pas d'influence sur le pH. On précise que le pH peut avoir une influence sur la solubilité dans l'eau du polymère dendritique et sur l'hydrophilie de groupes compris dans le polymère dendritique. C'est le cas notamment pour les groupes acides carboxyliques, et pour les groupes amines. Il est préférable de se placer dans des conditions de pH et de concentration telles que le polymère dendritique soit dispersable ou soluble dans l'eau, et/ou telles que des groupes sensibles au pH soient sous forme ionique. S'il existe une limite de pH au delà ou en deçà de laquelle le polymère dendritique est dispersable ou soluble, le pH est de préférence compris dans un domaine allant de la limite à 2 unités au delà ou en deçà de la limite, dans le domaine de dispersabilité ou de solubilité. De telles conditions et de tels groupes sont détaillés ci-dessous, en relation avec la description des polymères dendritiques.

La phase aqueuse peut également comprendre des composés usuellement utilisés dans le domaines des formulations sous forme d'émulsions ou comprenant des émulsions, par exemple dans les domaines des soins domestiques (détergence, lessives, nettoyage des surfaces dures, vaisselle), dans les domaines de la cosmétique (soin du cheveux, shampoing, gels douches, crèmes, laits, lotions, gels, déodorants), dans les domaines industriels (polymérisation en émulsion, traitements de surfaces dans des procédés industriels, lubrification..), des les domaines des revêtements, par exemple dans les peintures. Il peut par exemple s'agir de tensioactifs, anioniques, cationique, amphotères, zwitterioniques, ou non ioniques, adjuvants de détergence (builders), d'actifs hydrophiles, de sels, d'agents viscosants.

Phase non aqueuse

L'émulsion comprend une phase non miscible avec la phase aqueuse. Pour faire simple, on désignera cette phase par "phase non aqueuse" ou par "phase huile", ou par "phase hydrophobe". Par phases non miscibles, on entend qu'une phase n'est pas
5 soluble à plus de 10% dans l'autre phase, à une température de 20°C. La phase non aqueuse peut être la phase interne (émulsions directes), ou la phase externe (émulsions inverses). Il peut notamment s'agir d'une phase intermédiaire d'une émulsion multiple.

Des exemples de composés constituant la phase non aqueuse, ou compris dans la phase non aqueuse incluent:

- 10 - les huiles/grasses/cires organiques d'origine animale ou d'origine végétale;
- les huiles/cires minérales, par exemple des paraffines hydrocarbonées;
- les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées et éventuellement d'une estérification subséquente;
- les produits issus de la trans-estérification des huiles précitées;
- 15 - les huiles essentielles;
- les mono-, di- et tri- glycérides;
- les acides gras, saturé ou non, comprenant 10 à 40 atomes de carbone ; les esters de tels acides et d'alcool comprenant 1 à 6 atomes de carbone ;
- les monoalcools, saturés ou non, comprenant 2 à 40 atomes de carbone ;
- 20 - les polyols comprenant 2 à 10 atomes de carbone ;
- les silicones, notamment les silicones aminées;
- les hydrocarbures ou les coupes d'hydrocarbures ;
- les monomères insolubles dans l'eau, notamment utilisés pour les polymérisations d'isocyanate avec des polyols ou pour les polymérisations de latex,
- 25 - les précurseurs de résines ou macromonomères insolubles dans l'eau, comme les composés alkydes ou isocyanates.

Comme huiles / grasses / cires organiques d'origine animale, on peut citer entre autres, l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de squalé, l'huile de foie de morue, les grasses de porc, de mouton (suifs), le perhydrosqualène, la cire
30 d'abeille, seules ou en mélange.

A titre d'exemples d'huiles / grasses / cires organiques d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile
35 de graines de coton, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de macadamia, l'huile d'amande douce, la cire de carnauba, le beurre de karité, le beurre de cacao, le beurre de cacahuète, seuls ou en mélange.

En ce qui concerne les huiles / cires minérales, on peut citer entre autres les huiles naphéniques, paraffiniques (vaseline), isoparaffiniques, les cires paraffiniques, seules ou en mélange.

Les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées peuvent aussi être utilisés.

- 5 Parmi les huiles essentielles, on peut citer sans intention de s'y limiter, les huiles et/ou essences de menthe, de menthe verte, de menthe poivrée, de menthol, de vanille, de cannelle, de laurier, d'anis, d'eucalyptus, de thym, de sauge, de feuille de cèdre; de noix de muscade, de citrus (citron, citron vert, pamplemousse, orange), de fruits (pomme, poire, pêche, cerise, prune, fraise, framboise, abricot, ananas, raisin, etc.),
- 10 seules ou en mélanges.

Concernant les acides gras, ces derniers, saturés ou non, comprennent 10 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 18 à 40 atomes de carbone, et peuvent comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non. Il est à noter que lesdits acides peuvent comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

- 15 Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, stéarique, béhénique.

Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linolénique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

- 20 Pour ce qui a trait aux esters d'acides gras, on peut citer les esters des acides précédemment listés, pour lesquels la partie dérivant de l'alcool comprend 1 à 6 atomes de carbone, comme les esters de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, etc. Comme exemple d'alcools de ces esters, on peut citer l'éthanol et ceux correspondants aux acides précités. Parmi les polyols convenables de ces esters, on peut citer de
- 25 préférence le glycérol.

La phase non aqueuse peut comprendre une silicone ou un mélange de plusieurs d'entre elles. On parle souvent d'huiles silicones. Les silicones aminées sont en particulier utiles dans les domaines de la détergence. On donne ci-dessous plus de détails quant aux silicones.

- 30 Il peut s'agir en particulier d'une huile, d'une cire ou d'une résine en un polyorganosiloxane linéaire, cyclique, ramifié ou réticulé.

Ledit polyorganosiloxane présente de préférence une viscosité dynamique mesurée à 25°C et au taux de cisaillement de 0,01Hz pour une contrainte de 1500 Pa (effectuées sur un Carrimed ® de type CSL2-500) comprise entre 10⁴ et 10⁹ cP.

- 35 Il peut s'agir notamment :

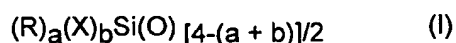
- d'un polyorganosiloxane non-ionique

- d'un polyorganosiloxane présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique
- d'un polyorganosiloxane présentant au moins une fonction anionique ou potentiellement anionique
- 5 • d'un polyorganosiloxane amphotère présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique et au moins une fonction anionique ou potentiellement anionique

De préférence, il s'agit d'un polyorganosiloxane non-ionique ou aminé.

A titre d'exemples de polyorganosiloxanes, on peut mentionner :

- 10 les polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou réticulés formés de motifs organosiloxanes non-ioniques de formule générale

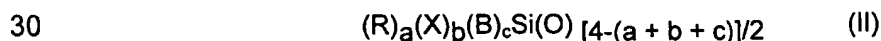


formule dans laquelle

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, phényle notamment ;
- les symboles X sont identiques ou différents et représentent un groupement hydroxyle, un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone ;
- 20 • a est égal à 0, 1, 2 ou 3
- b est égal à 0, 1, 2 ou 3
- a+b est égal à 0, 1, 2 ou 3

- 25 D'une manière préférentielle, ledit polyorganosiloxane est au moins substantiellement linéaire, et tout préférentiellement linéaire. A titre d'exemple, on peut citer notamment les huiles α - ω bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes, les huiles α - ω bis (triméthyl) polydiméthylsiloxanes, polydiméthylsiloxanes cycliques, les polyméthylphénylsiloxanes.

les polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou réticulés comprenant, par mole, au moins un motif organosiloxane ionique ou non-ionique de formule générale



formule dans laquelle

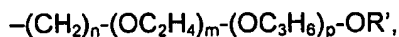
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, phényle notamment ;
- 35 • les symboles X sont identiques ou différents et représentent un groupement hydroxyle, un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone,

une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone ;

- les symboles B sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné aliphatique et/ou aromatique et/ou cyclique contenant jusqu'à 30 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène et/ou d'azote et/ou de soufre, éventuellement porteur d'une ou plusieurs fonctions éther, ester, thiol, hydroxyl, amine éventuellement quaternisée, carboxylate, le symbole B étant lié au silicium de préférence par l'intermédiaire d'une liaison Si-C- ;
- a est égal à 0, 1 ou 2
- b est égal à 0, 1 ou 2
- c est égal à 1 ou 2
- a+b+c est égal à 1, 2 ou 3

A titre d'exemple de substituants répondant au symbole (B) dans la formule (II) ci-dessus, on peut mentionner

- les groupements polyéthers de formule



où n est égal à 2 ou 3, m et p vont chacun de 0 à 30 et R' représente un reste alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

- les groupes amino primaires, secondaires, tertiaires ou quaternisés, tels que ceux de formule



où

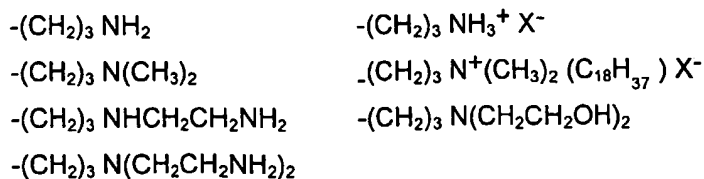
- * le symbole R¹ représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,

- * les symboles R² et R³, identiques ou différents représentent

- . H,
- . un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,
- . un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène, ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé, par exemple par un acide halohydrique ou un halogénure d'alkyle ou d'aryle.

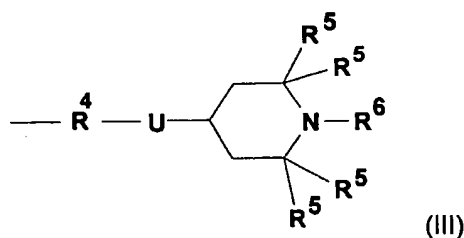
On peut notamment mentionner ceux de formules

9



5 D'une manière préférentielle, les polyorganosiloxanes porteurs de fonctions amino, présentent dans leur chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionnalisés.

- les groupes pipéridinyles stériquement encombrés de formule III



10

où

* R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :

- ♦ les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone ;
- ♦ les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone ;
- ♦ les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone ;
- ♦ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone ;
- ♦ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH ;
- ♦ les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment ;

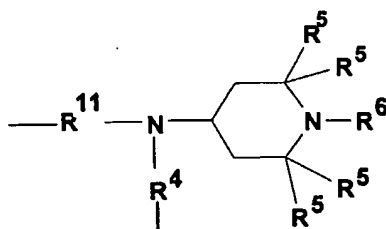
15

20

25

10

- ♦ les radicaux de formule $-R^8-O-R^9-O-CO-R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- 5 ♦ U représente $-O-$ ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



10

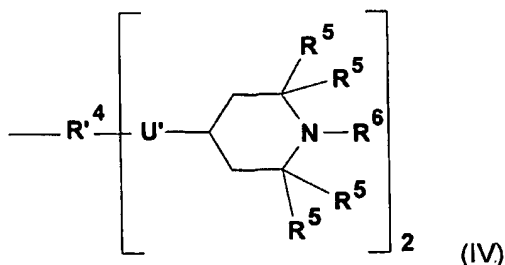
dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de carbone, l'autre (celui de R^4) étant relié à un atome de silicium ;

15

- * les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle ;
- * le radical R^6 représente un radical hydrogène ou le radical R^5 ou $O\cdot$.

20

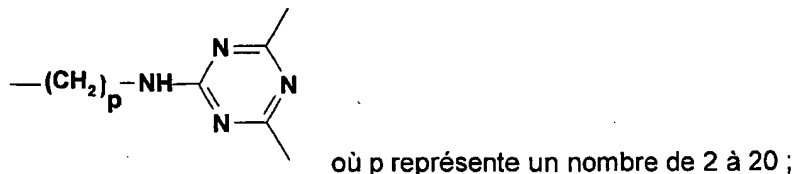
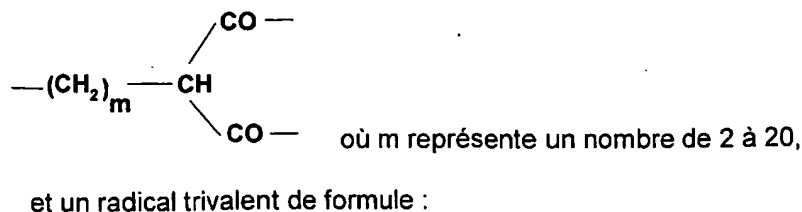
- ou les groupes pipéridinyles stériquement encombrés de formule IV



où

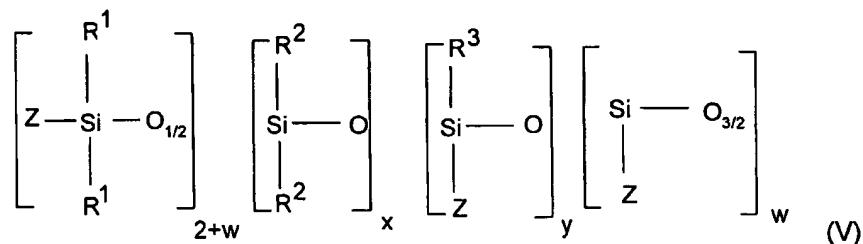
11

- ♦ R⁴ est choisi parmi un radical trivalent de formule :



- 5
- ♦ U' représente -O- ou NR¹², R¹² étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;
 - * R⁵ et R⁶ ont les mêmes significations que celles données ci-dessus à propos de la formule III.

- 10 Préférentiellement ledit polyorganosiloxane à fonction aminée stériquement encombrée est un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (V):



dans laquelle :

- 15
- (1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R¹ ci-dessous et/ou le symbole B ci-dessous;
 - (2) les symboles R¹, R² et R³, identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence
 - (3) les symboles B, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi ceux mentionnés ci-dessus ; et
- 20

(4) - le nombre de motifs organosiloxy sans groupement B va de 10 à 450, de préférence de 50 à 250 ;

- le nombre de motifs organosiloxy avec un groupement B va de 1 à 5, de préférence de 1 à 3 ;

5 - $0 \leq w \leq 10$ et $8 < x < 448$.

De manière toute préférentielle, ledit polyorganosiloxane est linéaire.

A titre d'exemple de produits commerciaux polyorganosiloxanes pouvant être mis en œuvre comme phase hydrophobe (A), on peut mentionner notamment les huiles RHODORSIL® 21645, RHODORSIL® Extrasoft commercialisées par Rhodia.

10

La phase non aqueuse peut comprendre des monomères insolubles dans l'eau, notamment utilisable pour les procédés de polymérisations en émulsion, par exemple pour la fabrication de latex.

Enfin, il est précisé qu'il n'est pas exclu que la phase non aqueuse comprenne une
15 quantité d'eau, ou de monomères solubles dans l'eau, qui ne dépasse pas la limite de solubilité de l'eau ou dans de monomères dans ladite phase.

Des exemples de monomères pouvant constituer la phase non aqueuse, ou être compris dans ladite phase, incluent, seuls ou en mélanges:

- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou
20 aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
- les esters d'acides carboxyliques saturés comprenant 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle ;
- les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène ;
- 25 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique;
- les macromonomères dérivant de tels monomères.

On peut citer plus particulièrement:

- les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de
30 carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl, l'acrylate d'isodécyle ;
- l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;

- les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;
- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, le chloroprène.

5 On note que la phase interne non aqueuse peut comprendre une phase, aqueuse ou non, dispersée sous forme d'émulsion en son sein. L'émulsion est alors une émulsion multiple.

Polymère dendritique

10 L'émulsion selon l'invention comprend, à titre d'agent d'émulsification, un polymère dendritique. Le terme «polymère dendritique» se réfère à des composés macromoléculaires comprenant plusieurs branchements. Il peut s'agir de dendrimères réguliers, ou de polymères hyperbranchés.

 Le polymère dendritique comprend des groupes hydrophobes et des groupes
15 hydrophiles. Les groupes hydrophobes peuvent être compris dans des motifs de répétition au sein du polymère. Il peut s'agir par exemple de groupes au moins divalents alkylène à au moins 3 atomes de carbones consécutifs, ou de groupes au moins divalents comprenant un motif phényle, par exemple le groupe phénylène. Il s'agit
20 avantageusement d'un groupe de formule $-(CH_2)_n-$ où n est supérieur ou égal à 3, par exemple 4, 5, 6, ou 11, et/ou d'un groupe de formule $-C_6H_4-$.

 Les groupes hydrophiles peuvent être compris dans des motifs de répétition au sein du polymère et/ou être compris à l'extrémité des chaînes polymériques. Lorsque l'émulsion est une émulsion directe, la phase aqueuse étant la phase externe, au moins une partie des groupes hydrophiles ou potentiellement hydrophiles sont
25 avantageusement des groupes présents en bouts de chaînes polymériques. Les groupes hydrophiles compris dans des motifs de répétition sont souvent considérés comme des fonctions de polymérisations. Il s'agit par exemple de groupes, ou fonctions, de formules $-COO-$ (polyesters), $-O-$ (polyethers), $-CONH-$ (polyamide), $-OCOO-$ (polycarbonate), $-NH-COO-$ (polyuréthane), $-N<$ (polyamine), $-NH-CO-NH-$ (urée), $-CO-$
30 $NH-CO-$ (imide).

 On note qu'il n'est pas exclu que des extrémités de chaînes polymériques comprennent des groupes hydrophobes, tels que des groupes alkyles. La présence de tels groupes peut aider à moduler les propriétés émulsifiantes du polymère dendritique.

 Les groupes hydrophobes peuvent être compris dans des motifs de répétition au
35 sein du polymère et/ou être compris à l'extrémité des chaînes polymériques. Lorsque l'émulsion est une émulsion inverse, la phase aqueuse étant la phase interne, au moins

une partie des groupes hydrophobes sont avantageusement des groupes présents en bouts de chaînes polymériques. On note qu'il n'est pas exclu que des extrémités de chaînes polymériques comprennent des groupes hydrophiles ou potentiellement hydrophiles. La présence de tels groupes peut aider à moduler les propriétés

5 émulsifiantes du polymère dendritique.

Lorsque l'émulsion est une émulsion multiple comprenant une phase aqueuse interne, une phase intermédiaire, et une phase aqueuse externe, la phase interne et la phase intermédiaire constituant une émulsion inverse interne, la phase intermédiaire et la phase externe constituant une émulsion directe externe, et lorsque l'émulsion directe

10 externe et l'émulsion inverse interne comprennent le polymère dendritique, celui-ci comprend de préférence des groupes hydrophobes et des groupes hydrophiles (ou potentiellement hydrophiles) à l'extrémité des chaînes polymériques.

Le polymère dendritique peut comprendre de préférence des groupes hydrophiles

15 ou potentiellement hydrophiles (en fonction par exemple du pH) aux extrémités des chaînes polymériques. De plus la nature et les propriétés de ces groupes peuvent être plus facilement contrôlées, modifiées ou variées, soit au cours de la polymérisation, soit après, par post-fonctionnalisation.

Le polymère dendritique peut comprendre de préférence des groupes

20 hydrophobes aux extrémités des chaînes polymériques. De plus la nature et les propriétés de ces groupes peuvent être plus facilement contrôlées, modifiées ou variées, soit au cours de la polymérisation, soit après, par post-fonctionnalisation.

Des exemples de groupes hydrophiles incluent:

25 - des groupes acides tels que des groupes sulfoniques, phosphoniques, acides carboxyliques, et leurs formes basiques sulfonates, phosphate, phosphonate, carboxylate,

- des groupes amines, primaire, secondaires, tertiaire, leurs formes acides ammonium, et les groupes ammonium quaternaires.

30 On mentionne que l'hydrophilie d'un groupe peut dépendre du pH. Dans la présente demande on désigne par groupe hydrophile des groupes qui sont hydrophiles à tout pH, ainsi que des groupes dont l'hydrophilie dépend du pH (groupes potentiellement hydrophiles).

35 Des exemples de groupes hydrophobes incluent:

- des groupes alkyles, saturés ou insaturés,

- des groupes aryles, aralkyles, ou alkylaryles, par exemples phényle ou naphthyle,
- des groupes silicones ou silanes,
- des groupes fluorés.

5

Des exemples de polymères dendritiques incluent:

- les dendrimères de squelette polypropylène imine, tels que la gamme Straburst® mise sur le marché par la société DSM,
- les dendrimères de squelette polyamidoester (ou polyesteramide), tels que la
- 10 gamme Hybrane® mise sur le marché par la société DSM,
- les dendrimères de squelette polyamidoamine (PAMAM)
- les dendrimères polyether
- les polymères hyperbranchés diaminobutane-aminopropyles DAB(PA)_n
- les polyesters hyperbranchés, tels que la gamme BOLTORN® mise sur le
- 15 marché par la société Perstorp.

Les polyesters hyperbranchés et les polyamides hyperbranchés sont notamment des polymères dendritiques particulièrement adaptés à la mise en œuvre de l'invention.

- 20 Selon un mode de réalisation intéressant, le polymère dendritique est un polymère susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes:

Etape a) polycondensation d'au moins un monomère plurifonctionnel de formule (I), comprenant au moins trois fonctions réactives de polycondensation,



formule dans laquelle

- 25 - f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2
- le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs
- 30 - le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A
- le symbole R représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de
- 35 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant

éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B,

Etape b) éventuellement, fonctionnalisation hydrophile au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.

- 5 Le symbole B représente une fonction réactive antagoniste de la fonction réactive A; cela signifie que la fonction B est susceptible de réagir avec la fonction A par condensation.

Ainsi, les fonctions antagonistes

- d'une fonction amino, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un amide),
- 10 isocyanato (formation d'une urée), oxiranyle (formation d'une amine secondaire ou tertiaire β -hydroxylée)
- d'une fonction carboxy, sont notamment les fonctions amino (formation d'un amide), hydroxy (formation d'un ester), isocyanato (formation d'un amide).
- d'une fonction hydroxy, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un ester),
- 15 oxiranyle (formation d'un éther), isocyanato (formation d'un amide)
- d'une fonction oxiranyle, sont notamment les fonctions hydroxy (formation d'un éther), carboxy (formation d'un ester), amino (formation d'une amine secondaire ou tertiaire β -hydroxylée)
- d'une fonction isocyanato, sont notamment les fonctions amino, hydroxy, carboxy
- 20 - d'une fonction halogéno, sont notamment les fonctions hydroxy.

Parmi les précurseurs de fonction amino, on peut citer notamment les sels d'amine, comme les chlorhydrates.

- Parmi les précurseurs de fonction carboxy, on peut citer notamment les esters, de préférence en C1-C4, tout particulièrement en C1-C2, les halogénures d'acide,
- 25 anhydrides, amides.

Parmi les précurseurs de fonction hydroxy, on peut citer notamment les époxy.

Selon une variante de réalisation ladite opération de polycondensation est réalisée en outre en présence:

- d'au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II) ou sous
- 30 la forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation



formule dans laquelle:

- le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive
- 35 choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'

- le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'
- le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'
- * la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;
- * la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;
- et/ou d'au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)



formule dans laquelle

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20
- le symbole B'' représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'
- le symbole R¹ représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R¹ portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B''
- * la fonction réactive B'', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;
- et/ou d'au moins monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)



formule dans laquelle

- le symbole A'' représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B''

5 - le symbole R² représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R² portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les
10 fonctions A, A', A'', B, B' et B''

* la fonction réactive A'', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' et/ou la fonction B'' par condensation ;

• au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du
15 monomère plurifonctionnel de formule (I) .

D'une manière préférentielle, les fonctions A, A', A'' et B, B', B'' sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle ou leurs précurseurs. Encore plus préférentiellement lesdites fonctions sont choisies parmi les fonctions réactives
20 ou un groupes porteurs de fonctions réactives amino et carboxy, ou leurs précurseurs.

Pour une bonne réalisation de l'invention:

- le rapport molaire du monomère de formule (I) au monomère de formule (II) est avantageusement supérieur à 0,05, de préférence va de 0,125 à 2;
- le rapport molaire du monomère de formule (III) au monomère de formule (I) est
25 avantageusement inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 1/2, et encore plus préférentiellement va de 0 à 1/3 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 1/5 ;
- le rapport molaire du monomère de formule (IV) au monomère de formule (I) est avantageusement inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 ; ledit
30 rapport va tout particulièrement de 0 à 2, lorsque f est égal à 2.

L'entité élémentaire considérée pour définir les différents rapports molaires est la molécule.

Il va de soi que l'expression « réaction de condensation » inclut également la notion de réaction d'addition lorsqu'une ou plusieurs fonctions antagonistes d'au
35 moins un des monomères mis en œuvre est incluse dans un cycle (lactames, lactones, époxydes par exemple).

A titre d'exemple de monomère (I), on peut citer :

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécanedioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- l'acide aspartique,
- 5 - l'acide glutamique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- l'acide α,α -bis(hydroxyméthyl)-propionique
- 10 - l'acide α,α -bis(hydroxyméthyl)-butyrique
- l'acide α,α,α -tris(hydroxyméthyl)-acétique
- l'acide α,α -bis(hydroxyméthyl)-valérique
- l'acide α,α -bis(hydroxy)-propionique
- l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque
- 15 - ou leurs mélanges

A titre d'exemple de monomère bifonctionnel de formule (II), on peut citer :

- l' ϵ -caprolactame
- l'acide aminocaproïque,
- l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- 20 - l'acide amino-11-undécanoïque,
- le lauryllactame
- l'acide amino-12-dodécanoïque
- l'acide hydroxyacétique (acide glycolique)
- l'acide hydroxyvalérique
- 25 - l'acide hydroxypropionique
- l'acide hydroxypivalique
- le glycolide
- la δ -valérolactone
- la β -propiolactone
- 30 - l' ϵ -caprolactone
- le lactide
- l'acide lactique
- ou leurs mélanges

Plus préférentiellement, les monomères bifonctionnels de formule (II) sont les
35 monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires.
Ainsi, on peut citer les composés ω -aminoalcanoïques comportant une chaîne

20

hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés comme l' ϵ -caprolactame. Le monomère bifonctionnel préféré pour la mise en œuvre de l'invention est l' ϵ -caprolactame.

Selon une modalité avantageuse de l'invention, au moins une partie des
5 monomères bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

A titre d'exemples de monomère (III), on peut citer :

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécylamine, l'octadécylamine, la benzylamine ...
 - les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de
10 carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléique, palmitique, stéarique ...)
 - les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine ...
 - les isocyanates comme le phénylisocyanate ...
 - 15 - les diamines biprimaires, de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 6 à 36 atomes de carbone telles que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la tétraméthylènediamine, la n-xylènediamine
 - des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide ou
20 l'anhydride maléïque
 - les alcools ou époxydes difonctionnels, comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le pentanediol, les glycidyl éthers d'alcools monofonctionnels contenant de 1 à 24 atomes de carbone
 - les diisocyanates, comme les toluène diisocyanates, l'hexaméthylène diisocyanate, le
25 phényl diisocyanate, l'isophorone diisocyanate
 - des triamines, triacides ou polyacides aromatiques ou aliphatiques, triols ou polyols commela N,N,N-tris(amino-2 éthyl) amine, la mélamine ..., l'acide citrique, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique ..., la 2,2,6,6-tetra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaerythritol, les glycidyl éthers d'alcools di-, tri-
30 ou poly-fonctionnels
 - des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes poly- ou mono- aminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE[®],
 - les polyorganosiloxanes aminés, comme les polydiméthylsiloxane aminés.
- Les monomères (III), "coeur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine, l'acide
35 adipique, la JEFFAMINE[®] T403 commercialisée par la société Huntsman, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique, la 2,2,6,6-tetra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone.

A titre d'exemples, les monomères (IV), on peut citer:

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécylamine, l'octadécylamine, la benzylamine. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes.
- 5 - les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléique, palmitique, stéarique ...). La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes.
- les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène ,
- 10 l'épichlorhydrine. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes.
- les isocyanates comme le phénylisocyanate. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes.
- des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes monoaminés par exemple
- 15 commercialisés sous la marque JEFFAMINE M[®], comme les JEFFAMINE M 1000[®] et JEFFAMINE M 2070[®]. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophiles.
- des chaînes silicones monoaminées, comme les polydiméthylsiloxane monoaminé. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes.
- 20 - la N,N-DiMéthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- la N,N-DiÉthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- la N,N-DiButyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car
- 25 basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- La N-(amino-3 propyl) morpholine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- La N-Méthyl N'—Amino-3 Propyl) Piperazine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- 30 - La N-(Amino-3 Propyl) Piperidine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- les mélanges de ces composés.

Parmi les groupes fonctionnels pouvant être présents dans les monomères (I) à (IV), et non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'' , on peut

35 mentionner notamment des fonctions susceptibles d'apporter ou d'améliorer l'hydrophilie des polymères dendritiques mis en œuvre selon l'invention. A titre

d'exemple on peut mentionner les fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate, hydroxyle, polyoxyde d'éthylène, ether, amine tertiaire (basique ou quaternisable).

On peut citer notamment :

- 5 - l'acide 4-amino-benzène sulfonique et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalin, de sodium notamment [monomère de formule (II)]
- l'acide 5-sulfo salicylique [monomère de formule (II)]
- l'acide D ou L 2-amino 5-phosphoro valérique [monomère de formule (II)]
- l'acide sulfobenzoïque et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalins [monomère
- 10 de formule (III) ou (IV)]
- le chlorure d'époxypropyltriméthylammonium [monomère de formule (III) ou (IV)]
- le polyethylene glycol polytioxyde,
- l'acide amino méthyl phosphonique [monomère de formule (IV)].

Les fonctions hydrophiles peuvent en particulier être portées par le monomère

- 15 (IV), par exemple par un des monomères suivants:
- des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes monoaminés par exemple commercialisés sous la marque JEFFAMINE M[®], comme les JEFFAMINE M 1000[®] et JEFFAMINE M 2070[®]. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophiles.
- 20 - la N,N-DiMéthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- la N,N-DiEthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- la N,N-DiButhyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car
- 25 basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- La N-(amino-3 propyl) morpholine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- La N-Méthyl N'-(Amino-3) Propyl Piperazine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).
- 30 - La N-(Amino-3 Propyl) Piperidine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsulfate).

Enfin, le polymère dendritique peut porter aux extrémité des chaînes polymériques un mélange de groupes hydrophiles et de groupes hydrophobes, par

35 exemple apportés par des monomères (IV) et/ou contrôle acido-basique. On peut ainsi moduler les propriétés émulsifiantes, et le cas échéant rendre l'action du

polymère dendritique sensible à des conditions externes pouvant déclencher une stabilisation ou une déstabilisation de l'émulsion. Ce mode est préférable dans le cadre de la réalisation d'émulsions multiples. On cite par exemple une association de groupes -COOH ou COO^- et de groupes alkyles.

5

Les polymères dendritiques décrits ci-dessus, peuvent être assimilés à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction **A** et d'une périphérie garnie de terminaisons **B**. On précise que le fait que la périphérie soit garnie de terminaisons **B** n'exclut pas que des terminaisons **B** soient présentes à des

10 extrémités de chaînes situées plus au cœur du polymère dendritique.

Par ailleurs, quand ils sont présents, les monomères bifonctionnels (**II**) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement.

Quand ils sont présents, les monomères (**III**) forment des noyaux. Les

15 monomères monofonctionnels (**IV**) "limiteur de chaîne", sont situés en périphérie des dendrimères. On précise que le fait que la périphérie soit garnie de monomères monofonctionnels (**IV**) n'exclut pas que des monomères monofonctionnels (**IV**) soient présents à des extrémités de chaînes situées plus au cœur du polymère dendritique.

La présence de monomères (**III**) et (**IV**) permet notamment de contrôler le poids

20 moléculaire.

D'une manière préférentielle, les polymères dendritiques mis en œuvre selon l'invention, sont des polyamides hyperbranchés; ils sont obtenus à partir d'au moins un monomère de formule (**I**) présentant comme fonctions réactives de polycondensation, des fonctions amino, et des fonctions antagonistes carboxy, ou

25 d'une composition monomère contenant en outre au moins un monomère de formule (**II**) et/ou (**III**) et/ou (**IV**) présentant le ou les même(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) de polycondensation, tout ou partie du ou des monomères de formule (**II**) pouvant être remplacé par un lactame.

L'opération de polycondensation/polymérisation peut être réalisée d'une

30 manière connue en phase fondue ou solvant, le monomère de formule (**II**), lorsqu'il est présent, pouvant jouer favorablement le rôle de solvant.

L'opération peut être favorablement réalisée en présence d'au moins un catalyseur de polycondensation et éventuellement d'au moins un composé anti-oxydant. De tels catalyseurs et composés antioxydants sont connus de l'homme du

35 métier. A titre d'exemple de catalyseurs, on peut citer les composés phosphorés tels que l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, les acides phenylphosphoniques, tels que l'acide 2-(2'-pyridyl) ethylphosphonique, les

phosphites tels que le tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite. A titre d'exemple d'antioxydant, on peut citer les antioxydants à base phénolique bi-encombrés, tels que la N,N'-hexaméthylène bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamide), le 5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfure.

- 5 Des polyamides hyperbranchés présentant des fonctionnalités hydrophiles nonréactives avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'', peuvent être obtenus par mise en œuvre d'un monomère de formule (III) et/ou (IV) présentant un ou plusieurs groupes polyoxyéthylène (par exemple monomère de la famille des polyoxyalkylènes aminés JEFFAMINES) et/ou un monomère de formule (IV) présentant des fonctions
10 ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.

- Un autre mode de réalisation consiste, après préparation d'un polymère hyperbranché par polycondensation de monomères non fonctionnalisés, à modifier les fonctions terminales dudit polyamide hyperbranché par réaction avec un composé présentant des fonctions hydrophiles. Il peut par exemple s'agir d'un composé
15 présentant un groupe amine tertiaire, ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate ou des groupes polyoxyéthylènes. Les fonctions terminales peuvent aussi être modifiées par simple réaction de type acido-basique, en ionisant totalement ou partiellement les groupes compris en bouts de chaînes. Par exemple des groupes terminaux de type acide carboxylique (par exemple des groupes B, B',
20 et/ou B''), peuvent être rendus anioniques par ajout d'une base. Des groupes terminaux de type amine (par exemple des groupes B, B', et/ou B''), peuvent être rendus cationiques par ajout d'un acide.

- On note que la fonctionnalisation peut être totale ou partielle. Elle est de préférence supérieure à 25% en nombre, par rapport à la totalité des groupes
25 fonctionnels libres portés (B, B', B'').

- On note qu'il n'est pas exclu d'effectuer une fonctionnalisation partielle hydrophobe après la préparation du polymère dendritique. On peut ainsi moduler les propriétés émulsifiantes, et le cas échéant rendre l'action du polymère dendritique sensible à des conditions externes pouvant déclencher une stabilisation ou une
30 déstabilisation de l'émulsion.

La masse molaire en poids desdits polymères dendritiques, polyamides hyperbranchés en particulier, peut aller de 500 à 1 000 000 g/mol, de préférence de 1000 à 500 000 g/mol, encore plus préférentiellement de 3000 à 20000 g/mol.

- 35 La masse molaire en poids peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille. La mesure est effectuée dans une phase éluante composée de 70% en

volume d'eau Millipore 18 mégaohms et de 30% en volume de méthanol, contenant 0,1 M de NaNO_3 ; elle est ajustée à pH 10 (1/1000 NH_4OH 25%).

La masse molaire en poids est établie de manière connue par l'intermédiaire de valeurs de diffusion de la lumière.

5

Quantités – Formulation

Le rapport en poids entre les quantités de phase interne et de phase externe est de préférence compris entre 0,1/99,9 et 95/5, plus préférablement compris entre 1/99 et 10/90.

10

La rapport en poids entre les quantités de polymère dendritique et de phase interne est de préférence compris entre 0,05/100 et 20/100, plus préférablement compris entre 0,5 et 20/100, voire entre 5/100 et 20/100.

15

Par ailleurs, la proportion en poids de polymère dendritique dans la totalité de l'émulsion est de préférence comprise entre 0,05% et 10%, encore plus préférablement entre 0,1% et 5%, par exemple de l'ordre de 1%.

20

La taille des gouttelettes de l'émulsions peut dépendre de la quantité d'agent d'émulsification (polymère dendritique avec éventuellement d'autres agents, tels que des tensioactifs) utilisée et/ou de la quantité d'énergie mise en œuvre pour préparer l'émulsion. A faible proportion d'agent d'émulsification, la taille des gouttelettes peut être en majeure partie limitée (limite inférieure, gouttelettes de grande taille) par la quantité d'agent d'émulsification. Plus la proportion d'agent d'émulsification est importante, plus des gouttelettes sont petites. On parle souvent alors de régime pauvre. A plus forte proportion d'agent d'émulsification, la taille peut être en majeure partie limitée (limite inférieure) par la quantité d'énergie. Plus la quantité d'énergie est importante, plus les gouttelettes sont petites. On parle souvent de régime riche. Dans le cas où l'émulsion ne comprend pas d'autre agent d'émulsification que le polymère dendritique, la limite entre le régime pauvre et le régime riche peut être de l'ordre de quelques %, par exemple 1/100 à 2/100 (rapport en poids entre les quantités de polymère dendritique et de phase interne), pour une émulsion directe.

25

30

On mentionne, sans que cela constitue une limitation à l'invention, qu'il a été remarqué, que la concentration critique (en poids de polymère dendritique) entre le régime pauvre et le régime riche semble ne pas dépendre de la masse molaire du polymère dendritique. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, on pense que le polymère dendritique est présent à l'interface entre la phase aqueuse et la phase

35

hydrophobe, sous forme d'objets agrégés autour des gouttelettes.

Ainsi on peut par exemple faire en sorte que la taille des gouttelettes soit modulée en jouant sur la nature de la phase interne, les proportions des différents constituants,

notamment de l'agent d'émulsification, et sur des paramètres de procédé (vitesse et durée de mélange pour conférer de l'énergie).

Autres ingrédients

- 5 Les émulsions selon l'invention sont des compositions qui, outre les ingrédients mentionnés ci-dessus, peuvent comprendre d'autres ingrédients. La nature et la quantité de ces autres ingrédients peuvent dépendre de la destination ou de l'utilisation de l'émulsion. Ces ingrédients additionnels sont connus de l'homme du métier.

- Par exemple l'émulsion peut comprendre des agents supplémentaires
10 d'émulsification, connus, en association avec le polymère dendritique, notamment des tensioactifs, notamment des tensioactifs non ioniques ou cationiques, des polymères amphiphiles hydrosoluble, des polymères peignes ou des polymères à blocs.

- Dans le cadre d'émulsions multiples, on précise que chacune des phases aqueuses peut comprendre des agents destinés à contrôler la pression osmotique. Il
15 peut par exemple s'agir d'un sel choisi parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, (comme le chlorure de sodium, le chlorure de calcium), ou un sucre (comme le gluocse) ou un polysaccharide (comme le dextrane), ou un mélange.

- De manière générale, les émulsions peuvent comprendre des tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères (les tensioactifs zwitterioniques étant
20 compris dans des amphotères).

Les émulsions peuvent également comprendre des agents de contrôle du pH, des matières actives, des parfums....

Procédé

- 25 Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par les procédés classiques d'émulsification. Ces procédés consistent classiquement à mélanger plus ou moins énergiquement les différents ingrédients: les phases non miscibles, l'agent d'émulsification, et éventuellement d'autres ingrédients. Pour ce mélange, certains des ingrédients peuvent avoir été mélangés, dissouts ou dispersés au préalable. Ainsi il
30 peut être avantageux d'utiliser une phase aqueuse dans laquelle le polymère dendritique a été introduit au préalable, avant de mélanger ladite phase aqueuse avec la phase non miscible.

- Le mélange, peut être réalisé sous une agitation plus ou moins forte. Dans le cas où la phase interne est peu visqueuse (viscosité inférieure à 1 Pa.s) on peut
35 avantageusement opérer sous forte agitation, par exemple à l'aide d'un appareil de type Ultra-turrax®, Microfluidizer, ou tout autre homogénéisateur haute pression. Dans le cas

où la phase interne est visqueuse, (viscosité supérieure à 1 Pa.s, de préférence supérieure à 5 Pa.s), on peut avantageusement opérer à l'aide d'une pale cadre.

La température à laquelle l'émulsion est préparée peut dépendre des différentes phases mises en œuvre. Ainsi, on peut choisir de moduler la température afin de
5 moduler la viscosité des différentes phases mises en œuvre. On note qu'il peut être pratique d'ajouter à la phase interne un composé thermoépaississant.

La durée d'agitation peut être déterminée sans difficulté par l'homme du métier. Elle dépend généralement de l'appareil utilisé. En régime riche, elle peut déterminer en partie la taille des gouttelettes.

10 On mentionne aussi que les émulsions peuvent être réalisées selon un processus d'auto-émulsification. Dans certaines conditions, un mélange comprenant le composé qui constituera la phase interne et le ou les agents d'émulsification, peut former une émulsion par simple ajout dans l'eau, sous très faible agitation. On parle pour ce mélange de compositions auto-émulsifiable. De telles compositions trouvent une utilité
15 notamment dans la domaine de l'agriculture, pour formuler des composés phytosanitaires liquides insolubles dans l'eau directement sur l'exploitation agricole (« tank mix »), et dans le domaine des revêtements et peintures (notamment pour les bases isocyanates).

20 Applications

Les émulsions selon l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines d'application. On cite tout particulièrement les domaines de la formulation de produits cosmétiques (soin de la peau, du cheveux, maquillage), de produits détergents (nettoyage du linge, de la vaisselle, ou de surfaces dures), de peintures ou de
25 revêtements.

Dans le domaine de la détergence ou de la cosmétique, le polymère dendritique selon l'invention peut servir de vecteur d'émulsion ou d'agent déclencheur pour le dépôt sur une surface d'un composé en émulsion, par exemple un silicone. Ainsi, on prépare une émulsion stable d'un composé à déposer (par exemple un silicone), et on
30 déclenche le dépôt en modifiant la phase externe par exemple par dilution ou par changement de pH, de manière à modifier l'hydrophilie de groupes compris dans le polymère dendritique (modification pour les rendre plus hydrophobes). L'émulsion peut alors être déstabilisée, et le composé émulsionné se dépose sur une surface, par exemple une surface textile (détergence), ou sur la peau ou cheveux (cosmétique, effet
35 conditionneur). Le composé émulsionné peut aussi être amené à la surface par simple affinité du polymère dendritique pour la surface, par adsorption par exemple.

Quel que soit le mécanisme, déstabilisation de l'émulsion, ou affinité pour une surface, on peut considérer le polymère dendritique comme un vecteur d'émulsion. Il est particulièrement utile dans les shampoings ou dans les compositions de soin des textiles. Ces mécanismes peuvent aussi être utilisés pour des dépôts ou traitements sur des métaux, du verre, ou des argiles.

Dans le domaine de la cosmétique, les émulsions présentent l'avantage d'être substantiellement sans tensioactif et de ne pas mousser en l'absence d'un tensioactif. Le polymère dendritique peut être associé à un tensioactif. Dans ce cas le polymère dendritique a un effet sur l'émulsification, sans augmenter le moussage lié à la présence de tensioactif. En outre, en l'absence d'un tensioactif, le polymère dendritique ne mousse pas, et en présence d'un tensioactif peu moussant, il améliore les propriétés d'émulsification ou de stabilité d'émulsion, sans augmenter le moussage. Eviter totalement le moussage, ou ne pas l'augmenter, évite de mettre en œuvre des procédés d'émulsification contraignants. D'autre part certains produits ne sont pas destinés à mousser. Il s'agit en général de crèmes, de laits ou de gels destinés à être appliqués sur la peau ou sur les lèvres.

En ce qui concerne le domaine des peintures et revêtements, les émulsions selon l'invention peuvent être par exemple des émulsions de type alkydes ou isocyanates (émulsion dans de l'eau d'un alkyde ou d'un isocyanate). L'émulsion peut également être une émulsion de monomères destinés à la préparation de latex.

L'émulsion selon l'invention peut être utilisée dans les peintures, de préférence aqueuses, ou constituer elle-même une peinture de préférence aqueuse, et être mise en œuvre pour véhiculer notamment un agent hydrophobant sur une surface de type matériau de construction, plâtre, ciment, bois ... , avec libération de l'agent hydrophobant par dépôt et séchage de la peinture sur la surface.

Elle peut également être mise en œuvre pour le traitement des métaux.

De même, elle peut être utilisée dans les compositions cosmétiques ou constituer elle-même une composition cosmétique aqueuse (crèmes hydratantes, crèmes solaires, produits de maquillage, gels coiffants ...) ; la phase hydrophobe peut être ou contenir toute matière active hydrophobe de soin (comme des agents conditionneurs, des agents démêlants ...), des agents anti-UV, des pigments, des colorants ...

Elle peut aussi être mise en œuvre pour conférer à des surfaces en un matériau tissé ou non-tissé d'origine cellulosique et/ou synthétique, pour l'hygiène corporelle ou le nettoyage de la maison, destinées à être mises en contact avec la peau, comme des lingettes de soin, de nettoyage ou démaquillage (« wipes »), des papiers absorbants (« tissues »), des protections féminines (« towels »), des couches culottes

(« diapers ») etc ..., des bénéfices intrinsèques à la phase non aqueuse hydrophobe et/ou à des matières actives contenues dans la phase hydrophobe, et ce lors de la préparation desdites surfaces ou par post-traitement desdites surfaces. Peuvent être ainsi conférées des propriétés adoucissantes, anti-odeur, parfumantes, bactéricides etc ...

Elle peut aussi être utilisée au cours de la fabrication ou pour le post-traitement de cartons ou emballages en carton, pour apporter des propriétés hydrophobes, anti-odeurs, bactéricides, parfumantes ...

L'émulsion selon l'invention (E) est particulièrement intéressante pour véhiculer et déposer une matière active hydrophobe (constituant la phase hydrophobe ou comprise dans la phase hydrophobe) sur une surface ou un substrat (S) en hydroxyapatite (dent), une surface ou un substrat kératinique (peau, cheveu, cuir) ou une surface ou un substrat textile.

Lorsque ledit substrat (S) est en hydroxyapatite (dents), la phase hydrophobe peut contenir des agents hydrophobes présentant des propriétés rafraichissantes, des agents permettant de lutter contre la plaque dentaire, des agents antiseptiques ... L'émulsion (E) peut être incluse ou former elle-même une composition pour l'hygiène dentaire ou buccale, composition destinée à être rincée ou diluée. Il peut s'agir de dentifrices, de bains de bouche ...

Ledit substrat (S) peut être notamment une surface kératinique, comme la peau et les cheveux. La phase hydrophobe peut être ou contenir toute matière active hydrophobe de soin (comme des agents conditionneurs, des agents démêlants ...), des agents anti-UV, des pigments, des colorants ... ; l'émulsion (E) peut être incluse dans ou former elle-même une composition cosmétique destinée à être rincée ou diluée ; il peut s'agir notamment d'un shampoing, d'un après-shampoing, d'un gel douche ...

Ledit substrat (S) peut être du cuir ; la phase hydrophobe peut être ou contenir toute matière active hydrophobe susceptible d'apporter au substrat hydrophobie, douceur, souplesse, protection vis-à-vis des agents extérieurs etc ...

D'une manière intéressante, ledit substrat (S) est en un matériau textile.

Le substrat textile peut se présenter sous forme de fibres textiles ou d'articles réalisés à partir de fibres textiles naturelles (coton, lin ou autre matériau naturel cellulosique, laine ...), artificielles (viscose, rayonne ...) ou synthétiques (polyamide, polyester ...) ou leurs mélanges.

D'une manière préférentielle, ledit substrat est une surface textile en un matériau cellulosique, en coton notamment.

La phase hydrophobe est de préférence en un matériau pour le soin des textiles (« textile care agent »).

Les bénéfices apportés par une phase hydrophobe lubrifiante à un substrat textile sont notamment l'apport de propriétés de douceur (softness), d'anti-froissage (anti-wrinkling), de facilité de repassage (easy-ironing), de résistance à l'abrasion (protection vis-à-vis notamment du vieillissement lors du port du vêtement ou des opérations répétées de lavage), d'élasticité, de protection des couleurs, de rétention des parfums ...

Parmi les matières actives autres apportant des bénéfices autres dans le domaine du soin des articles en fibres textiles, on peut mentionner en particulier les parfums ; de manière préférentielle, ceux-ci sont mis en solution dans la phase hydrophobe.

Le substrat ou la surface (S) peuvent être présents dans un bain aqueux (B). Le bain aqueux (B) dans lequel est présent le substrat textile pour y acquérir des bénéfices, peut être très varié. Il peut s'agir, à titre non limitatif, d'un bain de trempage, de lavage, de rinçage, de foulardage ...

L'émulsion selon l'invention, peut notamment être utilisée comme additif dans une composition détergente pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, ou comme composition détergente ou rinçante pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, dans le but de véhiculer un agent de soin hydrophobe (« textile care agent ») et/ou toute matière active hydrophobe autre utile, et de favoriser le dépôt de celui-ci et/ou de celle-ci sur un article en fibres textiles, en coton notamment, lors de l'opération de rinçage et/ou lors de l'opération de séchage subséquente(s) à l'opération de lavage principal lorsqu'il s'agit d'une composition détergente pour le lavage, ou lors de l'opération subséquente de séchage lorsqu'il s'agit d'une composition de rinçage.

L'émulsion sous forme d'une émulsion multiple contenant une phase hydrophobe de soin, comme composition détergente ou dans une composition détergente pour le lavage du linge en machine à laver, mise en œuvre au cycle de lavage, et ce sans ajout de liquide de rinçage adoucissant au cycle de rinçage, permettrait d'apporter au linge lavé des propriétés de douceur, souplesse, d'anti-froissage (anti-wrinkling), de facilité de repassage (easy-ironing), de résistance à l'abrasion, d'élasticité, de protection des couleurs, de rétention des parfums ...

L'émulsion (E) sous forme d'une émulsion multiple contenant une phase hydrophobe de soin, comme composition de rinçage ou dans une composition pour le rinçage du linge, permet d'apporter au linge, après séchage, des propriétés de douceur, souplesse, d'anti-froissage (anti-wrinkling), de facilité de repassage (easy-ironing), de

résistance à l'abrasion, d'élasticité, de protection des couleurs, de rétention des parfums

...
Le dépôt de la phase hydrophobe contenant ou constitué d'une matière active (A) sur le substrat peut être un dépôt par adsorption, co-cristallisation, piégeage et/ou adhésion.

5 La quantité d'émulsion sous forme d'une émulsion multiple pouvant être présente dans une composition de lavage des articles en fibres textiles, selon le troisième objet de l'invention, correspond à une quantité de phase hydrophobe représentant de 0,0001% à 25%, de préférence de 0,0001% à 5% du poids total de la
10 composition, avec des quantités relatives d'émulsion, exprimée en émulsion multiple, et de milieu aqueux (B) équivalentes à une dilution de 2 à 100 fois le volume de ladite émulsion.

La quantité d'émulsion sous forme d'une émulsion multiple pouvant être présente dans une composition de rinçage des articles en fibres textiles, selon le
15 troisième objet de l'invention, correspond à une quantité de phase hydrophobe représentant de 0,0001% à 25%, de préférence de 0,0001% à 5% du poids total de la composition, avec des quantités relatives d'émulsion, exprimée en émulsion multiple, et de milieu aqueux (B) équivalentes à une dilution de 2 à 100 fois le volume de ladite émulsion.

20 Une composition de lavage en poudre compactée ou non, ou liquide, des articles en fibres textiles peut contenir au moins un agent tensioactif choisi de préférence parmi les agents tensioactifs anioniques et les non-ioniques ou leurs mélanges.

Parmi les agents tensioactifs anioniques, on peut mentionner les alkyl (C_8 - C_{15}) benzène sulfonates (à raison de 0-30%, de préférence 1-25%, plus préférentiellement 2-15% en
25 poids).

En outre on peut mentionner les alkyl sulfates primaires ou secondaires, en particulier les alkyl (C_8 - C_{15}) sulfates primaires ; les alkyl éther sulfates ; les sulfonates d'oléfine ; les alkyl xylène sulfonates ; les dialkyl sulfosuccinates ; les ester sulfonates d'acides gras ; les sels de sodium sont en général préférés.

30 Parmi les agents tensioactifs non-ioniques, on peut mentionner les éthoxylats d'alcools primaires ou secondaires, en particulier les éthoxylats d'alcools aliphatiques en C_8 - C_{20} ayant de 1 à 20 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, et plus particulièrement les éthoxylats d'alcools aliphatiques primaires ou secondaires en C_{10} - C_{15} ayant de 1 à 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool ; peuvent être également mentionnés des
35 tensioactifs non-ioniques non-éthoxylés comme les alkylpolyglucosides, les glycérol monoéthers, et les polyhydroxyamides (glucamides).

De préférence le taux d'agents tensioactif non-ioniques est de 0-30%, de préférence de 1-25%, plus préférentiellement de 2-15% en poids.

Le choix et la quantité de l'agent tensioactif dépendent de l'utilisation désirée de la composition détergente. Les systèmes de tensioactifs à choisir pour le lavage de textiles

5 à la main ou en machine sont bien connus des formulateurs.

Des quantités d'agents tensioactifs aussi élevées que 60% en poids peuvent être présentes dans les compositions pour le lavage à la main. De quantités de 5-40% en poids conviennent généralement pour le lavage des textiles en machine. Typiquement ces compositions comprennent au moins 2% en poids, de préférence de 2-60%, plus

10 préférentiellement 15-40% et particulièrement 25-35% en poids.

Il est également possible d'inclure des agents tensioactifs mono-alkyl cationiques. On peut mentionner les sels ammonium quaternaires de formule $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ où les groupes R sont des chaînes hydrocarbonées longues ou courtes, alkyles, hydroalkyle ou alkyl éthoxylées, X étant un contre-ion (R^1 est un groupe alkyle en C_8-C_{22} , de

15 préférence en C_8-C_{10} , ou en $C_{12}-C_{14}$, R^2 est un groupe méthyle, R^3 et R^4 semblables ou différents étant un groupe méthyle ou hydroxyméthyle); ainsi que des esters cationiques, comme les choline esters.

Les compositions détergentes pour la plupart des machine à laver, contiennent généralement un agent tensioactif anionique différent des savons, ou un agent

20 tensioactif non-ionique, ou leurs mélanges, et éventuellement un savon.

Les compositions détergentes pour le lavage des textiles contiennent généralement au moins un adjuvant de détergence (« builder »); la quantité totale d'adjuvant de détergence est typiquement de 5-80%, de préférence de 10-60% en poids.

25 On peut citer les adjuvants inorganiques comme le carbonate de sodium, les aluminosilicates cristallins ou amorphes (10-70%, de préférence 25-50% en sec), les silicates lamellaires, les phosphates inorganiques (Na orthophosphate, pyrophosphate et tripolyphosphate). De plus amples détails relatifs aux aluminosilicates et zéolites particulièrement adaptés sont donnés dans WO 03/020819.

30 On peut citer également des adjuvants de détergence organiques, comme les polymères de type polyacrylates, copolymères acrylique/maléique et les phosphinates acryliques; les polycarboxylates monomères comme les citrates, gluconates, oxydisuccinates, mono-, di- et tri-succinates de glycérol, dipicolinates, hydroxyéthyliminodiacétates, malonates ou succinates d'alkyle ou d'alcényle; les sels

35 d'acide gras sulfonates

De préférence, les adjuvants de détergence organiques sont des citrates (5-30%, de préférence 10-25% en poids), les polymères acryliques, plus particulièrement les copolymères acrylique/maléique (0,5-10%, de préférence 1-10% en poids).

- Lorsqu'elles sont en poudre compactée ou non, les compositions peuvent
- 5 favorablement contenir un système de blanchiment, notamment des composés peroxydés comme les persels inorganiques (perborates, percarbonates, perphosphates, persilicates et persulfates, de préférence le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté, et le percarbonate de sodium) ou les peroxyacides organiques (peroxyde d'urée), capables de libérer de l'oxygène en solution.
- 10 Le composé peroxydé de blanchiment est favorablement présent à raison de 0,1-35%, de préférence de 0,5-25% en poids. Il peut être associé à un activateur de blanchiment pour améliorer le blanchiment à basse température ; il est présent favorablement en quantité de 0,1-8%, de préférence de 0,5-5% en poids. Les activateurs préférés sont les acides peroxyкарбоxyliques, notamment les acides peracétiques et pernonanoïques. On
- 15 peut mentionner tout particulièrement la N,N,N',N',-tétracétyl éthylènediamine (TAED) et le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium (SNOBS)..

- Les compositions comprennent aussi généralement une ou plusieurs enzymes, notamment des protéases, amylases, cellulases, oxydases, peroxydases et lipases (0,1-3% en poids), des parfums, des agents anti-redéposition, antisalissures, anti-transfert
- 20 de couleur, des agents adoucissants non-ioniques ...

- Les compositions détergentes de lavage des textiles peuvent également se présenter sous forme de tablettes liquides non aqueuses dans une enveloppe en un matériau se dispersant dans le milieu lessiviel comme l'alcool polyvinylique par exemple.
- 25 Elles comprennent au moins un alcool miscible à l'eau, comme notamment alcool isopropylique, en quantité pouvant aller de 5 à 20% en poids. .
- Elles peuvent contenir au moins un agent tensioactif choisi de préférence parmi les agents tensioactifs anioniques et les non-ioniques ou leurs mélanges, en quantité pouvant aller de 20 à 75 % en poids.
- 30 Elles peuvent en outre comprendre des adjuvants de détergence (« builders ») organiques, comme les citrates de sodium, les phosphonates ..., en quantité pouvant aller de 5 à 20 % en poids ; elles peuvent également comprendre des parfums, des colorants ...

- Les compositions pour le rinçage des articles en fibres textiles peuvent contenir
- 35 des agents adoucissants cationiques ou non-ioniques. Ils peuvent représenter de 0,5 à 35%, de préférence de 1-30%, plus préférentiellement 3-25% du poids de la composition de rinçage.

Les adoucissants cationiques sont des composés ammonium quaternaires substantiellement non-hydrosolubles, comprenant une seule chaîne alkyle ou alcényle contenant au moins 20 atomes de carbone, ou de préférence des composés ayant deux têtes polaires et deux chaînes alkyles ou alcényles contenant au moins 14 atomes de carbone. Tout préférentiellement les composés adoucissants ont deux chaînes alkyles ou alcényles contenant au moins 16 atomes de carbone, et particulièrement au moins 50% des groupes alkyles ou alcényles ont 18 atomes de carbone ou plus. Tout préférentiellement les chaînes alkyles ou alcényles linéaires sont prédominantes.

Dans les formules de rinçage adoucissantes du commerce, on utilise très couramment des composés ammonium quaternaires ayant deux longues chaînes aliphatiques, comme les chlorures de distéaryl diméthyl ammonium, de ditallow alkyl diméthyl ammonium.

Les compositions de rinçage peuvent en outre comprendre des adoucissants non-ioniques comme la lanoline ; les lécithines et autres phospholipides conviennent également. Les compositions de rinçage peuvent également contenir des agents stabilisants non-ioniques comme les alcools linéaires en C₈-C₂₂ alcoylés contenant de 10 à 20 moles d'oxyde d'alkylène, les alcools en C₁₀-C₂₀ et leurs mélanges . La quantité d'agent stabilisant non-ionique représente de 0,1-10%, de préférence 0,5-5%, tout particulièrement 1-4% du poids de la composition. Le rapport molaire du composé ammonium quaternaire et/ou autre agent cationique adoucissant à l'agent stabilisant est favorablement de 40/1-1/1, de préférence de 18/1-3/1.

La composition peut en outre comprendre des acides gras, notamment des acides alkyl ou alcényle (C₈-C₂₄) monocarboxylés ou leurs polymères ; de préférence ils sont saturés et non-saponifiés, comme les acides oléique, laurique ou de suif. Ils peuvent être utilisés à raison d'au moins 0,1%, de préférence d'au moins 0,2% en poids. Dans les compositions concentrées, ils peuvent être présents à raison de 0,5-20%, de préférence 1-10% en poids. Le rapport molaire du composé ammonium quaternaire et/ou autre agent cationique adoucissant à l'acide gras est favorablement de 10/1-1/10.

30

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront au vu des exemples ci-dessous, sans caractère limitatif.

Exemple 1 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R¹-B''₃, avec B'' = COOH), de l'acide amino-5 isophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R-

35

B₂, avec A = NH₂ et B = COOH), et de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A'-R'-B', avec A' = NH₂ et B' = COOH). La composition globale respective est de 1/6/6 en BTC/AIPA/CL.

5 La réaction est effectuée dans un réacteur verre de 500ml couramment utilisé en laboratoire pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. Le réacteur est immergé dans un bain métallique d'alliage de Wood à 100°C et maintenu sous agitation mécanique à 80t/min. On introduit successivement dans le réacteur 72,7 g d'ε-caprolactame (0,64 mol), 116,4 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,64 mol), 22,5 g d'acide 10 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,11 mol) et 0,53 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est placé sous faible balayage d'azote sec.

L'agitation est alors réglée à 50 t/min et la masse réactionnelle est chauffée progressivement de 100°C à 250°C, en environ 250 min. La température est alors 15 maintenue à 250°C en plateau.

Après 60 minutes dans ces conditions, le réacteur est mis sous vide progressif sur 60 min. Le vide minimal est alors maintenu pendant 60 min supplémentaires. Environ 10,6 g de distillat sont récupérés.

En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température 20 ambiante sous un courant d'azote. 182,5 g de polymère sont recueillis.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est un solide blanchâtre.

Exemple 2 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R¹-B'', avec B'' = COOH), de 25 l'acide amino-5 isophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R-B₂, avec A = NH₂ et B = COOH), et de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A'-R'-B', avec A' = NH₂ et B' = COOH). La composition globale respective est de 1/25/25 en BTC/AIPA/CL.

30

Le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1 est employé. Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. Le réacteur est immergé dans un bain métallique d'alliage de Wood à 100°C et maintenu sous agitation mécanique à 80t/min.

On introduit successivement dans le réacteur 79,5 g d'ε-caprolactame (0,70 mol), 35 127,2 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,70 mol), 5,9 g d'acide 1,3,5-benzène

tricarboxylique (0,03 mol) et 0,49 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est placé sous faible balayage d'azote sec.

L'agitation est alors réglée à 50 t/min et la masse réactionnelle est chauffée progressivement de 100°C à 250°C, en environ 250 min. La température est alors
5 maintenue à 250°C en plateau.

Après 60 minutes dans ces conditions, le réacteur est mis sous vide progressif sur 60 min. Le vide minimal est alors maintenu pendant 60 min supplémentaires. Environ 11,3 g de distillat sont récupérés.

En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 162,2 g de polymère sont recueillis.
10

Le copolyamide hyperbranché obtenu est un solide blanchâtre.

**Exemple 3 : Neutralisation par la soude d'un copolyamide hyperbranché à
terminaisons acide carboxylique de composition globale 1/25/25 respectivement
15 en BTC/AIPA/CL, synthétisé dans l'exemple 2.**

50,0g de copolyamide hyperbranché obtenu dans l'exemple 2 sont finement
broyés et dispersés dans 300ml d'eau. Le mélange est mis sous agitation mécanique à
l'aide d'un ancre et additionné progressivement de soude aqueuse à 35% masse. Le pH
est contrôlé régulièrement à l'aide de papier pH et maintenu autour de 10. 22,12g de
20 soude sont nécessaires pour atteindre un pH stable. La solution est ensuite filtrée, puis
lyophilisée. 48,8 g de fine poudre blanche sont recueillis.

L'analyse élémentaire du sodium donne une teneur moyenne de 9% en masse,
soit une teneur en groupements carboxylate de sodium de 3480 méq/kg.

**25 Exemple 4 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons polyoxyde
d'alkylène par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène
tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R¹-B''₃, avec B'' = COOH), de
l'acide amino-5 isophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R-
B₂, avec A = NH₂ et B = COOH), de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A'-
30 R'-B', avec A' = NH₂ et B' = COOH) et de la Jeffamine M1000 ® (notée M1000,
bloqueur de type A''-R², avec A'' = NH₂) . La composition globale respective est de
1/25/25/28 en BTC/AIPA/CL/M1000.**

Le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1 est employé. Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. Le réacteur est immergé dans un bain métallique d'alliage de Wood à 100°C et maintenu sous agitation mécanique à 80t/min.

On introduit successivement dans le réacteur 23,9 g d' ϵ -caprolactame (0,21 mol),
5 236,2g de Jeffamine M1000 ® (0,24 mol), 38,2 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,21 mol), 1,8 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,008 mol) et 0,22 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est placé sous faible balayage d'azote sec.

L'agitation est alors réglée à 50 t/min et la masse réactionnelle est chauffée
10 progressivement de 100°C à 250°C, en environ 250 min. La température est alors maintenue à 250°C en plateau.

Après 60 minutes dans ces conditions, le réacteur est mis sous vide progressif sur 60 min. Le vide minimal est alors maintenu pendant 60 min supplémentaires. Environ 7,0 g de distillat sont récupérés.

15 En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 281,5 g de polymère sont recueillis.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est un liquide visqueux translucide.

Exemple 5 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons polyoxyde
20 **d'alkylène et acide carboxylique par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R¹-B''₃, avec B'' = COOH), de l'acide amino-5 isophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R-B₂, avec A = NH₂ et B = COOH), de l' ϵ -caprolactame (noté CL, espaceur de type A'-R'-B', avec A' = NH₂ et B' = COOH) et de la**
25 **Jeffamine M1000 ® (notée M1000, bloqueur de type A''-R², avec A'' = NH₂) . La composition globale respective est de 1/25/25/21 en BTC/AIPA/CL/M1000.**

Le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1 est employé. Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. Le réacteur est immergé dans un bain
30 métallique d'alliage de Wood à 100°C et maintenu sous agitation mécanique à 80t/min.

On introduit successivement dans le réacteur 29,3 g d' ϵ -caprolactame (0,26 mol),
221,7g de Jeffamine M1000 ® (0,22 mol), 46,9 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,26 mol), 2,2 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,010 mol) et 0,24 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est placé sous faible
35 balayage d'azote sec.

L'agitation est alors réglée à 50 t/min et la masse réactionnelle est chauffée progressivement de 100°C à 250°C, en environ 250 min. La température est alors maintenue à 250°C en plateau.

Après 60 minutes dans ces conditions, le réacteur est mis sous vide progressif sur 60 min. Le vide minimal est alors maintenu pendant 60 min supplémentaires. Environ 11,9 g de distillat sont récupérés.

En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 285,8 g de polymère sont recueillis.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est un liquide visqueux translucide, qui durcit en une cire à température ambiante.

Exemples 6 à 9: Préparation d'émulsions directes eau dans huile, contenant 20% en poids de phase huileuse et 80% de phase aqueuse.

On utilise à titre d'agent d'émulsification des copolyamides hyperbranchés (PAHB) préparés selon les exemples précédents. La quantité de PAHB retenue pour la préparation de l'émulsion est préalablement solubilisée dans l'eau pour former la phase aqueuse. Celle-ci est ajustée à un pH voulu par ajout d'une solution de HCl ou de NaOH 1N.

La phase huile est ajoutée dans la phase aqueuse sous agitation à l'aide d'un agitateur de type rotor/stator (Ultra-turrax) tournant à 9500 t/mn. Après addition, l'agitation est prolongée pendant 2 mn.

L'émulsion ainsi obtenue est ensuite soumise à 3 passages sous une pression de 250 bars ou 500 bars dans un homogénéiseur haute pression (MICROFLUIDISEUR M110 S).

On mesure la granulométrie de l'émulsion ainsi obtenue avec un granulomètre à diffraction laser (granulomètre HORIBA LA-910) et on suit dans le temps l'évolution de cette granulométrie et l'évolution de la stabilité macroscopique de l'émulsion afin d'observer les phénomènes d'instabilité pouvant intervenir (coalescence, mûrissement d'Oswald, crémage ou sédimentation des gouttelettes dues à la différence des densités de l'huile et de l'eau).

Exemple 6: Influence de la concentration en PAHB dans la phase aqueuse sur la taille de l'émulsion.

On prépare des émulsion comprenant de 0.25 à 5% en poids de PAHB par rapport à l'huile.

On utilise un PAHB selon l'exemple 1, et un PAHB selon l'exemple 2. Le pH de la phase aqueuse est ajustée à 6.0-6.5.

La phase huile est de l'hexadécane. La pression d'homogénéisation est de 500 bars.

- 5 On mesure le rayon médian (R) de l'émulsion en fonction de la concentration en PAHB/huile. Il montre que la définition des domaines pauvre (P) et riche (R) en polymère et que la taille de l'émulsion pour une concentration donnée en polymère sont relativement indépendants de la masse moléculaire du polymère dendritique.

Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous.

10

Tableau I

Concentration en PAHB (%)	R (µm) avec PAHB selon l'exemple 1	R (µm) avec PAHB selon l'exemple 2
0.25		0.79
0.50	0.67	0.53
1.0	0.37	0.30
2.0		0.24
2.5	0.24	
5.0	0.23	0.23

- 15 **Exemple 7: Emulsions préparées avec un PAHB selon l'exemple 2, et différentes huiles**

- 20 L'émulsion contient 1% en poids de PAHB selon l'exemple 2 par rapport à l'huile (soit 0.2% dans l'émulsion). Le pH de la phase aqueuse est ajusté à 6.0-6.5. 3 huiles sont étudiées: l'hexadécane, une huile silicone polydiméthylsiloxane (Rhodorsil V100 de Rhodia), un ester méthylique de colza (Phytorob 926-65 de Novance)

Les émulsions sont soumises à 3 passages à 200 bars dans le Microfluidiseur.

Les résultats en terme de stabilité sont présentés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

Huile étudiée	Age de l'émulsion	Diamètre médian en μm	Stabilité macroscopique
Hexadécane	1 heure	0.38	Stable
	8 jours	0.40	Stable
Huile silicone	1 heure	0.53	Stable
	8 jours	0.48	Stable
Ester de colza	1 heure	0.28	Stable
	8 jours	0.48*	Stable

* augmentation de la taille des gouttes due au mûrissement d'Oswald engendré par la solubilité relativement importante de l'ester de Colza dans l'eau.

5

Exemple 8: Emulsions préparées avec des PAHB selon les exemples 1 ou 4.
Influence de la nature des bouts de chaînes.

Les émulsions contiennent entre 0.5 et 5% en poids de PAHB par rapport à l'huile (0.1 à 1.0% dans l'émulsion)

La phase huile est de l'hexadécane.

Les émulsions sont soumises à 3 passages à 200 bars dans le Microfluidiseur M110S (3 passages à 500 bars avec le PAHB à terminaison amine).

Les résultats sont présentés dans le tableau II ci-dessous.

15

Tableau II

PAHB	%/ hexadécane	Age de l'émulsion	Diamètre médian	Stabilité macroscopique
Exemple 1	0.5%	1h	0.58	stable
		8j	0.58	léger crémage
	2.0%	1h	0.30	stable
		8j	0.30	stable
Exemple 4	1%	1h	0.82	Stable
		8j	0.86	Léger crémage
	5%	1h	0.33	Stable
		8j	0.33	stable

Le crémage observé après 8 jours est dû à la différence importante de densité entre l'hexadécane et l'eau qui entraîne la remontée progressive vers la partie supérieure de l'émulsion des plus grosses gouttelettes.

5

Exemple 9: Emulsions préparées avec un PAHB selon l'exemple 1. Influence du pH de la phase aqueuse.

10 L'émulsion contient 5% en poids de PAHB par rapport à l'huile (soit 1% dans l'émulsion).

3 émulsions sont préparées avec une phase aqueuse à trois pH différents: 10.4 – 7.0 – 5.5. A pH 5.5 le Polymère est en limite de solubilité

L'huile utilisée est un ester méthylique de colza (Phytorob 926-65 de Novance).

Les émulsions sont soumises à 3 passages à 200 bars dans le Microfluidiseur.

15 Les résultats sont présentés dans le tableau III ci-dessous.

pH de la phase aqueuse	Age de l'émulsion	Diamètre médian	Stabilité macroscopique
10.4	1h	0.27	Stable
	24h	-	5 à 7% coalescence
	8j	-	séparation de phases totale
7.0	1h	0.28	Stable
	24h	0.32	1 à 2% coalescence
	8j		10 à 12% de coalescence
5.5	1h	0.28	Stable
	24h	0.33	Stable
	8j	0.44	stable

A pH 5.5 le polymère est en limite de solubilité dans l'eau et c'est dans cette zone de pH que son affinité pour l'interface eau/huile est la plus grande ce qui explique la très bonne stabilité des émulsions et l'absence de coalescence. La solubilité et l'affinité du polymère pour l'eau augmente avec le pH et entraîne une moins bonne stabilité des interfaces et le développement d'une coalescence de plus en plus importante. L'augmentation du diamètre médian observé même à pH 5.5 est dû au mûrissement d'Oswald engendré par la solubilité d' l'ester de colza dans l'eau.

10

Exemple 10 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique et octadécylène par copolycondensation en phase fondue de l'acide benzène-1,3,5 tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R¹-B''₃, avec B'' = COOH), de l'acide amino-5 isophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R-B₂, avec A = NH₂ et B = COOH), de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A'-R'-B', avec A' = NH₂ et B' = COOH) et de l'octadécylamine (notée C18, bloqueur de type A''-R², avec A'' = NH₂). La composition globale respective est de 1/25/25/2 en BTC/AIPA/CL/C18.

20 Le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1 est employé. Un bain métallique d'alliage de Wood est employé pour le chauffage du mélange réactionnel.

On introduit dans le réacteur 74,3 g d'ε-caprolactame (0,656 mol) et 66,4 g d'eau déminéralisée à Température ambiante. Après dissolution, 118,9 g d'acide amino-5

isophthalique (0,656 mol), 5,5 g d'acide benzène-1,3,5 tricarboxylique (0,026 mol) et 0,476 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont ajoutés. Le mélange réactionnel est alors agité mécaniquement à 50t/min. Un faible balayage d'azote sec est réalisé et le chauffage à 100°C est enclenché.

- 5 La masse réactionnelle est ensuite chauffée rapidement de 100°C à 165°C, en environ 15 min. Un plateau isotherme est réalisé à cette température pendant 150 min.

Après une heure de plateau, quand la distillation de l'eau de pied de cuve est réalisée, 14,1 g d'octadécylamine (0,052 mol) sont ajoutés au mélange réactionnel. Après les 150 min totale, la température est augmentée à 250°C sur environ 15-20 min et est ensuite

- 10 maintenue en plateau jusqu'à la fin de la synthèse.

Après 2 heures de plateau, le réacteur est progressivement mis sous vide sur une période de 60 min, puis maintenu sous vide partiel afin de limiter le moussage (36 mBar) pendant une heure supplémentaire.

- En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 192,5 g de polymère sont recueillis. Le copolyamide hyperbranché obtenu est un solide blanchâtre et sera finement broyé pour son utilisation ultérieure.
- 15

Exemple 11: Emulsion inverse 50/50 eau dans huile

- 20 Une solution aqueuse comprenant 10% en poids en copolyamide hyperbranché de l'exemple 10 et 0.6 % de NaCl est préparée et amenée à pH=6.3 à l'aide de NaOH. 10 g de cette solution aqueuse sont ajoutés progressivement à 10 g de l'huile silicone Rhodorsil Extrasoft, commercialisée par Rhodia. Le mélange est cisailé à l'aide d'une pale cadre à 400 tours par minute pendant 1-5 minutes.
- 25 La microscopie optique montre que la taille des gouttelettes de cette émulsion est inférieure égale à 1µm.

Exemple 12: Emulsion multiple eau dans huile dans eau 45/45/10

- Phase aqueuse externe: Une solution aqueuse comprenant 10% en poids de Synperonic PE/F127, commercialisé par Uniquema et 0.6% de NaCl est préparée.
- 30 Emulsification par inversion de phases 90/10:
- 2 g de la phase aqueuse externe sont ajoutés sur 18 g de l'émulsion inverse de l'exemple 11 (émulsion interne) et le tout est cisailé à l'aide d'une pale cadre à 100 tours par minute pendant 2.5 minutes.

Exemple 13 : Emulsion inverse 35/65 eau dans huile

Phase aqueuse interne: Une solution aqueuse comprenant 10% en poids de copolyamide hyperbranché de l'exemple 10 et 0.6% de NaCl est préparée et amenée à pH=6.3 à l'aide de NaOH (ou HCl).

- 5 7 g de cette solution aqueuse sont ajoutés progressivement à 13 g de l'huile silicone Rhodorsil Extrasoft, commercialisée par Rhodia. Le mélange est cisailé à l'aide d'une pale cadre à 400 tours par minute pendant 1-5 minutes.

La microscopie optique montre que la taille des gouttelettes de cette émulsion est inférieure égale à 1µm.

10

Exemple 14 : Emulsion multiple eau dans huile dans eau 28/52/20

Phase aqueuse externe: Une solution aqueuse comprenant 10% en poids de Synperonic PE/F127 commercialisé par Uniquema et 0.6% de NaCl est préparée.

- 15 Emulsification par inversion de phases 80/20:

4 g de la phase aqueuse externe sont ajoutés sur 16 g de l'émulsion inverse de l'exemple 13 et le tout est cisailé à l'aide d'une pale cadre à 100 tours par minute pendant 2.5 minutes.

20

Exemple 15 : Emulsion multiple comprenant un unique polymère émulsifiant pour l'émulsion interne et l'émulsion inverse

On opère comme indiqué dans les exemples 11 et 12, à la différence qu'on remplace le Synperonic PE/F127 par le copolyamide hyperbranché de l'exemple 10.

- 25 On obtient une émulsion multiple stable.

Exemple 16 : introduction d'une émulsion multiple en milieu détergent

On introduit 1 g de lessive Ariel Regular commercialisée par Procter & Gamble, Tide commercialisée par Procter & Gamble dans 100 d'eau de dureté TH=30°f, et on ajoute

30 0,1 g en équivalent huile silicone de l'émulsion multiple de l'exemple 12. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique à 25-30°C. On effectue des prélèvements après 2, 20 et 120 minutes, et on observe au microscope que la structure d'émulsion est conservée.

REVENDICATIONS

1. Emulsion comprenant une phase interne, une phase externe, et un polymère émulsifiant, une des phases étant une phase aqueuse, caractérisée en ce que le
5 polymère émulsifiant est un polymère dendritique.
2. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère dendritique est dispersable ou soluble dans l'eau, au pH de l'émulsion.
- 10 3. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère dendritique est un polymère hyperbranché, comprenant des groupes hydrophobes, et des groupes hydrophiles ou potentiellement hydrophiles.
- 15 4. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce l'émulsion est une émulsion directe, la phase aqueuse étant la phase externe, et en ce qu'au moins une partie des groupes hydrophiles ou potentiellement hydrophiles sont des groupes présents en bouts de chaînes polymériques.
- 20 5. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'émulsion est une émulsion inverse, la phase aqueuse étant la phase étant la phase interne, et en ce que au moins une partie des groupes hydrophobes sont des groupes présents en bouts de chaînes polymériques.
- 25 6. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsion est une émulsion multiple comprenant une phase aqueuse interne, une phase intermédiaire, et une phase aqueuse externe, la phase interne et la phase intermédiaire constituant une émulsion inverse interne, la phase intermédiaire et la phase externe constituant une émulsion directe externe, et en ce que au moins une des émulsions choisies parmi l'émulsion interne inverse et l'émulsion directe externe
30 comprend le polymère dendritique.
7. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'émulsion directe externe et l'émulsion inverse interne comprennent le polymère dendritique.
- 35 8. Emulsion selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polymère dendritique est un polyamide hyperbranché ou un polyester hyperbranché.

9. Emulsion selon l'une des revendication 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère dendritique est un polymère hyperbranché susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes:

- 5 a) polycondensation, de manière à obtenir un polymère, de monomères comprenant au moins un monomère plurifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives, de formule (I) suivante:



formule dans laquelle

- 10 - f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2
- le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs
- 15 - le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A
- le symbole R représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs
- 20 hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B,

Etape b) éventuellement, fonctionnalisation hydrophile au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.

25

10. Emulsion selon la revendication précédente caractérisée en ce que les monomères de l'étape a) comprennent:

- au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II) sous forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation

30



formule dans laquelle:

- le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno,
- 35 isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'

- le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'
 - le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'
 - * la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;
 - * la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;
 - et/ou au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)
- $$R^1-(B'')_n \quad (III)$$
- formule dans laquelle
- n est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20
 - le symbole B'' représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'
 - le symbole R¹ représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R¹ portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B''
 - * la fonction réactive B'', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation;
 - et/ou au moins un monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)
- $$A''-R^2 \quad (IV)$$
- formule dans laquelle

- le symbole A'' représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B''
- le symbole R² représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R² portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B''
- * la fonction réactive A'', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' et/ou la fonction B'' par condensation ;
- au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du monomère plurifonctionnel de formule (I).
11. Emulsion selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que les fonctions A, A', A'', et B, B', B'' sont choisies parmi les fonctions réactives ou groupes porteurs de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, ou leurs précurseurs.
12. Emulsion selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que au moins un monomère limiteur de chaîne est utilisé, ledit monomère étant hydrophile ou potentiellement hydrophile.
13. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est une formulation d'un produit cosmétique, d'un produit détergent, d'une peinture ou d'un revêtement.
14. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la formulation de produit cosmétique, est un produit pour le soin de la peau ou du cheveux.
15. Utilisation d'un polymère dendritique tel que défini dans l'une des revendications précédentes, à titre d'agent d'émulsification.
16. Utilisation selon la revendication précédente, dans une formulation d'un produit cosmétique, d'un produit détergent, d'une peinture ou d'un revêtement.

17. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la formulation de produit cosmétique, est un produit pour le soin de la peau ou du cheveux.